

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-160243

(43)Date of publication of application : 20.06.1997

(51)Int.Cl.

G03F 7/038
G03F 7/004
G03F 7/027
G03F 7/027
G03F 7/028
G03F 7/032
G03F 7/40
H01J 9/227
H01J 11/02
H01J 17/04

(21)Application number : 07-345613

(71)Applicant : TOKYO OHKA KOGYO CO LTD

(22)Date of filing : 09.12.1995

(72)Inventor : UCHIGAWA KIYOSHI
SHINODA MASARU
KOMANO HIROSHI

(54) PHOTSENSITIVE RESIN COMPOSITION FOR FORMING LIGHT SHIELDING FILM,
BLACK MATRIX USING THE SAME AND ITS PRODUCTION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a black matrix having high heat resistance, excellent in light shielding property, maintaining high image contrast and also having satisfactory electric insulating property.

SOLUTION: This resin compsn. contains a photopolymerizable compd., a photopolymn. initiator and a light shielding material consisting of copper oxide and oxide of at least one kind of metal selected from among Fe, Mn, Cr, Co and Ni. A pattern formed with this compsn. is fired to produce the objective black matrix.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 13.11.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3594392

[Date of registration] 10.09.2004

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-160243

(43)公開日 平成9年(1997)6月20日

(51)Int.Cl. ⁴	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 F	7/038	5 0 5	G 0 3 F	7/038
	7/004	5 0 1		7/004
	7/027	5 0 1		7/027
		5 1 1		5 1 1
	7/028			7/028

審査請求 未請求 請求項の数 8 F D (全 7 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願平7-345613	(71)出願人	000220239 東京応化工業株式会社 神奈川県川崎市中原区中丸子150番地
(22)出願日	平成7年(1995)12月9日	(72)発明者	内河 喜代司 神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東京応化工業株式会社内
		(72)発明者	信太 勝 神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東京応化工業株式会社内
		(72)発明者	駒野 博司 神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東京応化工業株式会社内
		(74)代理人	弁理士 服部 平八

(54)【発明の名称】 遮光膜形成用感光性樹脂組成物、これを用いたブラックマトリックス及びその製造方法

(57)【要約】

【課題】耐熱性が高く、遮光性に優れ、しかも高い画像コントラストを維持するとともに電気絶縁性も良好なブラックマトリックス及びそれを形成する遮光膜形成用感光性樹脂組成物を提供すること。

【解決手段】光重合性化合物、光重合開始剤、及び遮光性材料を含有する遮光膜形成用感光性樹脂組成物において、前記遮光性材料が銅の酸化物と鉄、マンガン、クロム、コバルト、ニッケルからなる群から選ばれる少なくとも1種の金属の酸化物とからなる材料であることを特徴とする遮光膜形成用感光性樹脂組成物、該遮光膜形成用感光性樹脂組成物で形成されたパターンを焼成して得られたブラックマトリックス及びその製造方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】光重合性化合物、光重合開始剤、及び遮光性材料を含有する遮光膜形成用感光性樹脂組成物において、前記遮光性材料が銅の酸化物と鉄、マンガ、クロム、コバルト、ニッケルからなる群から選ばれる少なくとも1種の金属の酸化物とからなる材料であることを特徴とする遮光膜形成用感光性樹脂組成物。

【請求項2】遮光性材料が銅の酸化物と鉄及びマンガンの酸化物とからなる請求項1記載の遮光膜形成用感光性樹脂組成物。

【請求項3】遮光性材料の平均粒子径が0.01~5 μ mの範囲にあることを特徴とする請求項1記載の遮光膜形成用感光性樹脂組成物。

【請求項4】請求項1記載の遮光膜形成用感光性樹脂組成物にさらに低融点ガラスが含有することを特徴とする遮光膜形成用感光性樹脂組成物。

【請求項5】請求項1又は4記載の遮光膜形成用感光性樹脂組成物にさらに塗膜形成能を有する高分子化合物を含有することを特徴とする遮光膜形成用感光性樹脂組成物。

【請求項6】光重合性化合物、光重合開始剤、及び銅の酸化物と鉄、マンガ、クロム、コバルト、ニッケルからなる群から選ばれる少なくとも1種の金属の酸化物とからなる遮光性材料を含有する遮光膜形成用感光性樹脂組成物を用いて形成した金属酸化物層からなるブラックマトリックス。

【請求項7】ブラックマトリックスの光学濃度がOD値で1.5以上、電気絶縁抵抗値が $1 \times 10^8 \Omega / \square$ 以上であることを特徴とする請求項5記載のブラックマトリックス。

【請求項8】基板上に光重合性化合物、光重合開始剤、及び銅の酸化と鉄、マンガ、クロム、コバルト、ニッケルからなる群から選ばれる少なくとも1種の金属の酸化物とからなる遮光性材料を含有する遮光膜形成用感光性樹脂組成物を塗布、乾燥し、それに活性光線を選択的に照射したのち、現像してパターンを形成し、それを350~750℃の温度で焼成することを特徴とするブラックマトリックスの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、新規な遮光膜形成用感光性樹脂組成物、該組成物で形成したブラックマトリックス、及びその製造方法、さらに詳しくはプラズマディスプレイ等のブラックマトリックスの形成に好適な、耐熱性及び電気絶縁性が高く、しかも遮光性に優れたブラックマトリックスを形成できる遮光膜形成用感光性樹脂組成物、該遮光膜形成用感光性樹脂組成物を用いて形成したブラックマトリックス、及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来技術】従来より、CRTディスプレイや液晶パネル等の表示体の製造において、画像のコントラストを強調するためブラックマトリックスが形成されているが、その形成にカーボンブラックを含有する遮光膜形成用感光性樹脂組成物が用いられてきた。ところが、近年、ディスプレイとしてプラズマディスプレイ（以下「PDP」という）がCRTディスプレイと同程度の発光輝度を有する表示体が得られる上に、構造が比較的簡単で大型化が可能であるとともに装置もコンパクトにできることから注目を集め、そのPDPのブラックマトリックスの形成に上記CRTディスプレイや液晶パネル等のブラックマトリックスの形成に使用されている遮光膜形成用感光性樹脂組成物の使用が期待された。しかしPDPの製造においては350~750℃の焼成工程があり、この工程で前記遮光膜形成用感光性樹脂組成物中に含有するカーボンブラックが分解し、満足できるブラックマトリックスの形成が困難であった。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】そこで、上記欠点を解決するため、カーボンブラックの代わりにチタンブラックなどの耐熱性を有する無機顔料を含有する遮光膜形成用感光性樹脂組成物が提案されたが、チタンブラックを含有する遮光膜形成用感光性樹脂組成物はカーボンブラックを主体とした遮光膜形成用感光性樹脂組成物に比べ形成されるブラックマトリックスの遮光性が低く、無彩色の満足するブラックマトリックスの形成ができなかった。

【0004】こうした現状に鑑み、本発明者等は鋭意研究した結果、特定の金属酸化物からなる遮光性材料を感光性樹脂組成物に含有させることで、高い耐熱性を有するとともに、遮光性に優れ、しかも電流のリークのないブラックマトリックスが形成できることを見出し、本発明を完成したものである。すなわち

【0005】本発明は、耐熱性が高く、遮光性に優れたブラックマトリックスを形成する遮光膜形成用感光性樹脂組成物を提供することを目的とする。

【0006】また、本発明は、耐熱性が高く、遮光性が優れるとともに、電流リークのないブラックマトリックスを提供することを目的とする。

【0007】さらに、本発明は、上記ブラックマトリックスの製造方法を提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成する本発明は、光重合性化合物、光重合開始剤、及び遮光性材料を含有する遮光膜形成用感光性樹脂組成物において、前記遮光性材料が銅の酸化物と鉄、マンガ、クロム、コバルト、ニッケルからなる群から選ばれる少なくとも1種の金属の酸化物とからなる遮光性材料であることを特徴とする遮光膜形成用感光性樹脂組成物、該組成物を用いて形成したブラックマトリックス、及びその製造方法に係

る。

【0009】上記本発明の遮光膜形成用感光性樹脂組成物の成分である光重合性化合物としては、エチレン性二重結合を有する光重合性化合物が好ましく、具体的には、アクリル酸、メタクリル酸、フマル酸、マレイン酸、フマル酸モノメチル、フマル酸モノエチル、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、エチレングリコールモノメチルエーテルアクリレート、エチレングリコールモノメチルエーテルメタクリレート、エチレングリコールモノエチルエーテルアクリレート、エチレングリコールモノエチルエーテルメタクリレート、グリセロールアクリレート、グリセロールメタクリレート、アクリル酸アミド、メタクリル酸アミド、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、メチルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルアクリレート、エチルメタクリレート、イソブチルアクリレート、イソブチルメタクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、ベンジルアクリレート、ベンジルメタクリレート、エチレングリコールジアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、テトラエチレングリコールジメタクリレート、ブチレングリコールジメタクリレート、プロピレングリコールジアクリレート、プロピレングリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、テトラメチロールプロパントテトラアクリレート、テトラメチロールプロパントテトラメタクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールトリメタクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ペンタエリスリトールテトラメタクリレート、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート、ジペンタエリスリトールペンタメタクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサメタクリレート、1, 6-ヘキサジオールジアクリレート、1, 6-ヘキサジオールジメタクリレート、カルドエポキシジアクリレート等のモノマー、オリゴマー類；多価アルコール類と1塩基酸または多塩基酸を縮合して得られるポリエステルポリマーに（メタ）アクリル酸を反応して得られるポリエステル（メタ）アクリレート、ポリオール基と2個のイソシアネート基を持つ化合物を反応させた後、（メタ）アクリル酸を反応して得られるポリウレタン（メタ）アクリレート；ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェノールS型エポキシ樹脂、フェノールまたはクレゾールノボラック型エポキシ樹脂、レゾール型エポキシ樹脂、トリフェノールメタン型エポキシ樹脂、ポリカルボン酸ポリグリシジルエステル、ポリオールポリグリシジルエステル、脂

肪族または脂環式エポキシ樹脂、アミンエポキシ樹脂、ジヒドロキシベンゼン型エポキシ樹脂などのエポキシ樹脂と（メタ）アクリル酸を反応して得られるエポキシ（メタ）アクリレート樹脂などが挙げられる。さらに前記エポキシ（メタ）アクリレート樹脂に多塩基酸無水物を反応させた樹脂も好適に使用できる。

【0010】上記光重合性化合物は、該化合物と光重合開始剤の合計100重量部に対し60～99.9重量部の範囲で含有される。含有量が60重量部未満では十分な耐熱性、耐薬品性が期待できず、また99.9重量部を超えると塗膜形成能が劣り、光硬化不良を起こすことがある。

【0011】また、光重合開始剤としては、具体的に1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2, 2-ジメトキシ-1, 2-ジフェニルエタン-1-オン、2-メチル-1-〔4-（メチルチオ）フェニル〕-2-モルフォリノプロパン-1-オン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-（4-モルフォリノフェニル）-ブタン-1-オン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、2, 4, 6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド、1-〔4-（2-ヒドロキシエトキシ）フェニル〕-2-ヒドロキシ-2-メチル-1-プロパン-1-オン、2, 4-ジエチルチオキサントン、2-クロロチオキサントン、2, 4-ジメチルチオキサントン、3, 3-ジメチル-4-メトキシベンゾフェノン、ベンゾフェノン、1-クロロ-4-プロポキシチオキサントン、1-（4-イソプロピルフェニル）-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン、1-（4-ドデシルフェニル）-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン、4-ベンゾイル-4'-メチルジメチルスルフィド、4-ジメチルアミノ安息香酸、4-ジメチルアミノ安息香酸メチル、4-ジメチルアミノ安息香酸エチル、4-ジメチルアミノ安息香酸ブチル、4-ジメチルアミノ安息香酸-2-エチルヘキシル、4-ジメチルアミノ安息香酸-2-イソアミル、2, 2-ジエトキシアセトフェノン、ベンジルジメチルケタール、ベンジル-β-メトキシエチルアセタール、1-フェニル-1, 2-プロパンジオン-2-（o-エトキシカルボニル）オキシム、o-ベンゾイル安息香酸メチル、ビス（4-ジメチルアミノフェニル）ケトン、4, 4'-ビスジエチルアミノベンゾフェノン、4, 4'-ジクロロベンゾフェノン、ベンジル、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾイン-n-ブチルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル、ベンゾインブチルエーテル、p-ジメチルアミノアセトフェノン、p-tert-ブチルトリクロロアセトフェノン、p-tert-ブチルジクロロアセトフェノン、チオキサントン、2-メチルチオキサントン、2-イソプロピルチオキサントン、ジベンゾスベロン、

α , α -ジクロロ-4-フェノキシアセトフェノン、ベンチル-4-ジメチルアミノベンゾエート、9-フェニルアクリジン、1, 7-ビス-(9-アクリジニル)ヘプタン、1, 5-ビス-(9-アクリジニル)ペンタン、1, 3-ビス-(9-アクリジニル)プロパン、2, 4-ビス-トリクロロメチル-6-(3-プロモ-4-メトキシ)フェニル-s-トリアジン、2, 4-ビス-トリクロロメチル-6-(2-プロモ-4-メトキシ)フェニル-s-トリアジン、2, 4-ビス-トリクロロメチル-6-(3-プロモ-4-メトキシ)スチリルフェニル-s-トリアジン、2, 4-ビス-トリクロロメチル-6-(2-プロモ-4-メトキシ)スチリルフェニル-s-トリアジンなどが挙げられる。

【0012】上記光重合開始剤は、光重合性化合物及び光重合開始剤の合計100重量部中0.1~40重量部の範囲で含有することができる。

【0013】上記成分に加えて本発明の遮光膜形成用感光性樹脂組成物は、銅の酸化物と鉄、クロム、コバルト、ニッケルの群から選択してなる少なくとも1種の金属の酸化物とからなる遮光性材料を含有することを必須とする。前記遮光性材料としては、具体的に $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{CuO}$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4 \cdot \text{CuO}$ 、 $\text{MnO}_2 \cdot \text{CuO}$ 、 $\text{CuO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CuO} \cdot \text{CoO}$ 、 $\text{CuO} \cdot \text{NiO}$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{MnO}_2 \cdot \text{CuO}$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4 \cdot \text{MnO}_2 \cdot \text{CuO}$ 、 $\text{MnO}_2 \cdot \text{CuO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MnO}_2 \cdot \text{CuO} \cdot \text{CoO}$ 、 $\text{MnO}_2 \cdot \text{CuO} \cdot \text{NiO}$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_3\text{O}_4 \cdot \text{MnO}_2 \cdot \text{CuO}$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_3\text{O}_4 \cdot \text{MnO}_2 \cdot \text{CuO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_3\text{O}_4 \cdot \text{MnO}_2 \cdot \text{CuO} \cdot \text{CoO}$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_3\text{O}_4 \cdot \text{MnO}_2 \cdot \text{CuO} \cdot \text{NiO}$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_3\text{O}_4 \cdot \text{MnO}_2 \cdot \text{CuO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{CoO}$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_3\text{O}_4 \cdot \text{MnO}_2 \cdot \text{CuO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{NiO}$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_3\text{O}_4 \cdot \text{MnO}_2 \cdot \text{CuO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{CoO} \cdot \text{NiO}$ などを挙げることができるが、これらに限定されるものではない。中でも、 $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{MnO}_2 \cdot \text{CuO}$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4 \cdot \text{MnO}_2 \cdot \text{CuO}$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_3\text{O}_4 \cdot \text{MnO}_2 \cdot \text{CuO}$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_3\text{O}_4 \cdot \text{MnO}_2 \cdot \text{CuO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_3\text{O}_4 \cdot \text{MnO}_2 \cdot \text{CuO} \cdot \text{CoO}$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_3\text{O}_4 \cdot \text{MnO}_2 \cdot \text{CuO} \cdot \text{NiO}$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_3\text{O}_4 \cdot \text{MnO}_2 \cdot \text{CuO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{CoO}$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_3\text{O}_4 \cdot \text{MnO}_2 \cdot \text{CuO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{NiO}$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_3\text{O}_4 \cdot \text{MnO}_2 \cdot \text{CuO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{CoO} \cdot \text{NiO}$ など、銅酸化物と鉄及びマンガン酸化物の組合せを含む遮光性材料が好ましい。

【0014】上記遮光性材料はその平均粒子径が0.01~5 μm の範囲が好ましく、前記範囲を逸脱するとブラックマトリックスの可視光線に対する遮光性能が低下する。前記遮光性材料は有機溶剤を除く光重合性化合物と光重合開始剤との総和100重量部に対し、10~600重量部の範囲で含有することができる。

【0015】また、銅の酸化物と鉄、マンガン、クロム、コバルト、ニッケルの群から選択してなる少なくとも1種の金属の酸化物との配合重量比は1:20~10:1、好ましくは1:9~6:1程度がよい。この配合重量比が1:20~10:1の範囲から外れた場合、無彩色のブラックマトリックスパターンが得られないことがある。

【0016】さらに、本発明の遮光膜形成用感光性樹脂組成物は、基板への塗布、乾燥時に、タック性の少ない乾燥した被膜を形成でき、かつ遮光膜の強度を上げるため塗膜形成能を有する高分子化合物を含有することができる。前記高分子化合物としては、具体的にアクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、アクリル酸エチル、メタクリル酸エチル、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、N-ブチルアクリレート、N-ブチルメタクリレート、イソブチルアクリレート、イソブチルメタクリレート、ベンジルアクリレート、ベンジルメタクリレート、フェノキシアクリレート、フェノキシメタクリレート、イソボルニルアクリレート、イソボルニルメタクリレート、スチレン、アクリルアミド、アクリロニトリル等の共重合物が挙げられる。特に遮光膜形成用感光性樹脂組成物がアルカリ現像可能となるようにアクリル酸、メタクリル酸を共重合成分中に5~40重量%程度含有させた共重合体が好ましい。またカルボキシメチルセルロース、カルボキシエチルセルロース、カルボキシプロピルセルロースなどのセルロース樹脂、及びヒドロキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロースなどのヒドロキシル基に多塩基酸無水物が反応したセルロース樹脂も好適に使用できる。

【0017】上記塗膜形成能を有する高分子化合物は、光重合性化合物及び光重合開始剤の合計100重量部中20~200重量部の範囲で含有されるのがよい。

【0018】本発明の遮光形成感光性樹脂組成物は、さらに遮光膜の色調や遮蔽性能を向上させるために、鉛白、亜鉛華、酸化チタン、塩基性硫酸塩、リトボン、硫酸亜鉛、チタン酸鉛、酸化ジルコニウム、パライト、沈降性硫酸バリウム、炭酸バリウム、白亜、沈降性炭酸カルシウム、石膏、炭酸マグネシウム、アルミナ、クレ一、滑石粉、ケイ草土、鉛丹、朱、カドミウム赤、黄鉛、カドミウム黄、亜鉛黄、ストロンチウム黄、バリウム黄、エメラルド緑、カドミウム緑、シリカ、タルク、バナジウム錫黄、バナジウムジルコニウム黄、ブラセオジム黄、アンチモン錫青、ライラックなどの他の無機顔料を添加することができる。また、ホウ酸鉛ガラス、ホウ酸亜鉛ガラスなどSi、B、Pb、Na、K、Mnの酸化物からなる低融点ガラスも添加できる。前記低融点ガラスは焼成処理時に金属酸化物の結着剤として作用し、強固なブラックマトリックスを形成することができる。

る。

【0019】本発明の遮光膜形成用感光性樹脂組成物には、必要に応じて遮光膜形成用感光性樹脂組成物を希釈するための有機溶剤、熱重合禁止剤、消泡剤、界面活性剤などが添加できる。前記有機溶剤としては、具体的にはベンゼン、トルエン、キシレン、メチルエチルケトン、アセトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、ヘキサノール、シクロヘキサノール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、グリセリン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、3-メトキシブチルアセテート、3-メチル-3-メトキシブチルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルプロピオネート、プロピレングリコールモノエチルエーテルプロピオネート、炭酸メチル、炭酸エチル、炭酸プロピル、炭酸ブチルなどが挙げられる。中でも3-メトキシブチルアセテートは遮光膜形成用感光性樹脂組成物中の可溶成分に対して優れた溶解性を示すのみならず、顔料などの不溶性成分の分散性を良好にするとところから好適である。前記有機溶剤は光重合性化合物、光重合開始剤および遮光性材料の合計100重量部に対して50~500重量部の範囲で用いることができる。また、熱重合禁止剤としてはヒドロキノン、ヒドロキノンモノエチルエーテル等が、消泡剤としてはシリコン系、フッ素系化合物が、界面活性剤としてはアニオン系、カチオン系、ノニオン系等の従来公知の各種熱重合禁止剤が、さらに消泡剤としての界面活性剤が添加できる。

【0020】本発明のブラックマトリックスは、上記各成分を含有する遮光膜形成用感光性樹脂組成物を用いてフォトリソグラフ法でパターンを形成し、それを焼成することで形成されるが、その遮光率は光学濃度でOD値1.5以上、好ましくは2.0以上、電気絶縁抵抗値は $1 \times 10^8 \Omega / \square$ 以上であることを必要とする。前記遮光率以上を有することで本発明のブラックマトリックスは表示体として高コントラストの画像が維持でき、またその電気絶縁抵抗値が前記数値以上であることにより電流リークのない表示体が作成できる。

【0021】上記ブラックマトリックスの製造方法は以下のとおりである。すなわち

(i) 遮光膜形成用感光性樹脂組成物の調製

光重合性化合物、光重合開始剤、銅の酸化物と鉄、マンガ、クロム、コバルト、ニッケルの群から選択してなる少なくとも1種の金属の酸化物とからなる遮光性材料、並びに必要により塗膜形成能を有する高分子化合

物、有機溶剤、熱重合禁止剤、消泡剤、界面活性剤等を3本ロールミル、ボールミル、サンドミル等でよく分散、混練して遮光膜形成用感光性樹脂組成物を調製する。

【0022】(ii) 遮光膜形成用感光性樹脂組成物の塗布

ソーダライムガラス、低膨張ガラス、ノンアルカリガラス、石英ガラス等のガラス基板、ITO電極が形成されたガラス基板などの表面を清浄し、その上に(i)で調製した遮光膜形成用感光性樹脂組成物を塗布する。塗布に当たっては基板と感光性樹脂組成物との密着性を向上させるためシランカップリング剤を感光性樹脂組成物に配合するか、或は予め基板に塗布しておいてもよい。前記塗布はロールコーター、リバースコーター、バーコーター等の接触転写型塗布装置やスピンナー、カーテンフローコータ等の非接触型塗布装置を用いて行う。特に厚膜の形成の場合には複数回塗布するか、或は前記塗布装置の数種を併用するのがよい。塗布後、室温にて数時間~数日放置するか、温風ヒーター、赤外線ヒーター中に数十分~数時間入れて溶剤を除去し、塗布膜厚1~10 μm 程度に調整する。

【0023】(iii) 露光処理

上記塗布膜にネガマスクを介して、露光を行う。露光に用いる活性エネルギー線としては紫外線、エキシマレーザー光、エックス線、ガンマ線、電子線が好適である。照射エネルギー線量は用いる感光性樹脂組成物の組成に応じて若干変わるが30~2000 mJ/cm^2 の範囲で選択される。

【0024】(iv) 現像処理

露光後、現像液を用いて浸漬法、スプレー法等により現像する。現像液としては、リチウム、ナトリウム、カリウム等アルカリ金属の水酸化物、炭酸塩、重炭酸塩、リン酸塩、ピロリン酸塩、ベンジルアミン、ブチルアミン等の第1級アミン、ジメチルアミン、ジベンジルアミン、ジエタノールアミン等の第2級アミン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリエタノールアミン等の第3級アミン、モルホリン、ピペラジン、ピリジン等の環状アミン、エチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン等のポリアミン、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、トリメチルベンジルアンモニウムヒドロキシド、トリメチルフェニルベンジルアンモニウムヒドロキシド等のアンモニウムヒドロキシド類、トリメチルスルホニウムヒドロキシド、ジエチルメチルスルホニウムヒドロキシド、ジメチルベンジルスルホニウムヒドロキシド等のスルホニウムヒドロキシド類、その他コリン等の水溶液が使用される。

【0025】(v) 焼成処理

本発明の遮光膜形成用感光性樹脂組成物を液晶パネル等のブラックマトリックス形成に用いる場合には、(i v)の現像処理により完成することができるが、プラズ

マディスプレイパネルのブラックマトリックスの形成においては焼成作業が必要となる。前記プラズマディスプレイパネルのブラックマトリックスは上記現像処理した基板を350～750℃の温度で焼成し、遮光膜形成用感光性樹脂組成物中の金属の酸化物等の無機物以外を熱分解し、揮散し、無機物の遮光層に形成して製造される。

【0026】

$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{MnO}_2 \cdot \text{CuO}$ (重量比、 $\text{Fe}_2\text{O}_3 : \text{MnO}_2 : \text{CuO} = 1 : 1 : 1$)	40重量部
メタクリル酸/メタクリル酸メチル共重合体 (25/75重量%比、重量平均分子量約25000)	15重量部
トリメチロールプロパントリアクリレート	9重量部
2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1- (4-モルフォリノフェニル) -ブタン-1-オン (チバガイギー社製: IRGACURE 369)	2重量部
ジエチルチオキサントン	2重量部
3-メトキシブチルアセテート	55重量部

を3本ロールミルを用いて2時間分散、混練した。

【0028】得られた遮光膜形成用感光性樹脂組成物を厚さ3mmの清浄な表面を有するガラス基板上にリバーコート (大日本スクリーン社製: ラウンドコート) を用いて乾燥膜厚2μmとなるように塗布し80℃で1分間乾燥させた。その後、800mJ/cm²の紫外線を全面照射して露光したのち、電気炉中で540℃、30分間焼成作業を行った。この基板に背面から3波長蛍光管の光を照射したが、色ムラ等のない優れた黒色フィルタが得られた。遮光性を示すOD値は、測定器「PDA-65」(コニカ社製)を用いて測定したところ、2.5であった。また、測定器として「ハイレスタ」(三菱化学社製)を使用し、電気絶縁抵抗値を測定したところ8.51×10⁹Ω/□であった。同様にして遮光膜形成用感光性樹脂組成物を塗布、乾燥したガラス基板上にネガマスクを介して露光し、2%炭酸ナトリ

$\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{CoO} \cdot \text{CuO}$ (重量比、 $\text{Cr}_2\text{O}_3 : \text{CoO} : \text{CuO} = 3 : 2 : 1$)	10重量部
メタクリル酸/メタクリル酸メチル共重合体 (25/75重量%比、重量平均分子量約25000)	15重量部
トリメチロールプロパントリアクリレート	9重量部
2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1- (4-モルフォリノフェニル) -ブタン-1-オン (前出)	2重量部
ジエチルチオキサントン	2重量部
3-メトキシブチルアセテート	55重量部

を3本ロールミルを用いて2時間分散、混練した。

【0031】得られた遮光膜形成用感光性樹脂組成物を厚さ3mmの清浄な表面を有するガラス基板上にリバーコート (前出) を用いて乾燥膜厚2μmとなるように塗布し80℃で1分間乾燥させた。その後、800mJ/cm²の紫外線を全面照射して露光したのち、電気炉中で540℃、30分間焼成作業を行った。この基板

【発明の実施の形態】次に本発明の実施例について述べるがこれによって本発明はなんら限定されるものではない。

【0027】

【実施例】

実施例1

下記に示される化合物をよくかきまぜ遮光膜形成用感光性樹脂組成物を調製した。

ウム水溶液を用いて、25℃、90秒間現像し、焼成を行ったが、露光部にカケ、ハガレ、変色等がみられず、未露光部にも残渣のない良好なブラックマトリックスが得られた。

【0029】比較例1

実施例1の $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{MnO}_2 \cdot \text{CuO}$ 40重量部の代わりに、カーボンブラック40重量部使用した以外はすべて同様にして、得られた遮光膜形成用感光性樹脂組成物をガラス基板上に乾燥膜厚2μmとなるように塗布し、乾燥後、800mJ/cm²の紫外線を全面照射して露光し、電気炉中で540℃、30分間焼成作業を行った。カーボンブラックが分解、酸化してしまい、基板に残ってはいなかった。

【0030】実施例2

下記に示される化合物をよくかきまぜ遮光膜形成用感光性樹脂組成物を調製した。

に背面から3波長蛍光管の光を照射したが、色ムラ等のない優れた黒色フィルタが得られた。遮光性を示すOD値は、測定器「PDA-65」(前出)を用いて測定したところ、1.8であった。また、測定器として「ハイレスタ」(前出)を使用し、電気絶縁抵抗値を測定したところ5.38×10¹¹Ω/□であった。同様にして遮光膜形成用感光性樹脂組成物を塗布、乾燥したガラス基

板上にネガマスクを介して露光し、2%炭酸ナトリウム水溶液を用いて、25℃、90秒間現像し、焼成を行ったが、露光部にカケ、ハガレ、変色等がみられず、未露光部にも残渣のない良好なブラックマトリックスが得ら

れた。

【0032】実施例3

下記に示される化合物をよくかきまぜ遮光膜形成用感光性樹脂組成物を調製した。

$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{NiO}_2 \cdot \text{CuO}$ (重量比、 $\text{Fe}_2\text{O}_3 : \text{NiO}_2 : \text{CuO} = 3 : 3 : 1$)	50重量部
メタクリル酸/メタクリル酸メチル共重合体 (25/75重量%比、重量平均分子量約25000)	15重量部
トリメチロールプロパントリアクリレート	9重量部
2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1- (4-モルフォリノフェニル) -ブタン-1-オン (前出)	2重量部
ジエチルチオキサントン	2重量部
3-メトキシブチルアセテート	55重量部

を3本ロールミルを用いて2時間分散、混練した。

【0033】得られた遮光膜形成用感光性樹脂組成物を厚さ3mmの清浄な表面を有するガラス基板上にリバーコート (前出) を用いて乾燥膜厚3μmとなるように塗布し80℃で1分間乾燥させた。その後、800mJ/cm²の紫外線を全面照射して露光したのち、電気炉中で540℃、30分間焼成作業を行った。この基板に背面から3波長蛍光管の光を照射したが、色ムラ等のない優れた黒色フィルタが得られた。遮光性を示すOD値は、測定器「PDA-65」 (前出) を用いて測定したところ、2.8であった。また、測定器として「ハイレスタ」 (前出) を使用し、電気絶縁抵抗値を測定したところ2.84×10⁹Ω/□であった。同様にして遮光膜形成用感光性樹脂組成物を塗布、乾燥したガラス基板上にネガマスクを介して露光し、2%炭酸ナトリウム水溶液を用いて、25℃、90秒間現像し、焼成を行っ

たが、露光部にカケ、ハガレ、変色等がみられず、未露光部にも残渣のない良好なブラックマトリックスが得られた。

【0034】

【発明の効果】本発明の遮光膜形成用感光性樹脂組成物は、銅の酸化物と鉄、マンガン、クロム、コバルト、ニッケルからなる群から選ばれる少なくとも1種の金属の酸化物とからなる遮光材料を含有する遮光膜形成用感光性樹脂組成物であって、焼成により容易に前記材料を主とした無機質の遮光層が形成される感光性樹脂組成物である。前記遮光膜形成用感光性樹脂組成物を用いて形成したプラズマディスプレイパネルのブラックマトリックスは、耐熱性が高く、遮光性に優れ、しかも高い画像コントラストを維持とともに電気絶縁性も良好で、電流のリークのないブラックマトリックスである。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
G03F 7/032			G03F 7/032	
7/40	501		7/40	501
H01J 9/227			H01J 9/227	D
11/02			11/02	B
17/04			17/04	